

NMRによるCePの研究

著者	小林 宏至
号	44
学位授与番号	1806
URL	http://hdl.handle.net/10097/38802

氏名・(本籍)	こ ばやし あつ し 小 林 宏 至
学位の種類	博士(理学)
学位記番号	理博第1806号
学位授与年月日	平成12年4月19日
学位授与の要件	学位規則第4条第1項該当
研究科, 専攻	東北大学大学院理学研究科(博士課程)物理学専攻
学位論文題目	NMRによるCePの研究
論文審査委員	(主査) 教授 山口 泰 男 教授 青木 晴 善, 倉 本 義 夫, 本 河 光 博 助教授 高 木 滋

論 文 目 次

第1章 序論

- 1-1 はじめに
- 1-2 Ceモノプニクタイト
- 1-3 CeP
- 1-4 研究目的

第2章 NMR

- 2-1 Knight Shift
- 2-2 緩和時間
- 2-3 Transferred Hyperfine Interaction

第3章 実験方法

- 3-1 試料
- 3-2 NMR測定

第4章 実験結果及び解析

- 4-1 CeP混合系の常磁性相における Knight Shift
-Transferred Hyperfine Interaction (THI) について-
- 4-2 CePの秩序相
- 4-3 $(\text{Ce}_{0.90}\text{La}_{0.10})\text{P}$ 及び $(\text{Ce}_{0.95}\text{Y}_{0.05})\text{P}$ の秩序相
- 4-4 CeP 及び $(\text{Ce}_{0.90}\text{La}_{0.10})\text{P}$ の常磁性相における Spin-Dynamics

第5章 考察

- 5-1 Transferred Hyperfine Interaction (THI) の機構
- 5-2 CePの秩序相
- 5-3 Γ_8 層出現の条件
- 5-4 CeP と $(\text{Ce}_{0.90}\text{La}_{0.10})\text{P}$ の常磁性相の Spin-Dynamics
- 5-5 結晶場異常と Γ_7 状態の THI 結合定数

第6章 結論

Appendix

- A. 結晶場
- B. ^{31}P 核のTHIへの第1最隣接以外のCeイオンからの寄与
- C. 帯磁率
- D. 秩序相における双極子相互作用
- E. Transferred Hyperfine Interactionの結合テンソル
- F. 粉末平均

論文内容要旨

低密度キャリア系物質Ceモノプникタイト(CeP, CeAs, CeSb, CeBi)は、磁場、圧力下で非常に複雑な磁気相図及び特異な磁気構造を示すことから、以前より注目を集めてきた。これらの物質は共通して、キャリア数が数%/Ceの半金属で、NaCl型の結晶構造をもち、Ceは常圧で安定な3価であり、 $4f^1$ の結晶場基底状態が Γ_7 、励起状態が Γ_8 である。

本研究対象のCePは、10 Tまでの磁場下で、fcc type-Iの反強磁性相の他にPhase I～IIIの秩序相をもつ。中性子回折が提唱するこれら3相の磁気構造の最も興味深い特徴は、常磁性相では結晶場分裂の大きさが170 Kあるにもかかわらず、約1 T程度の弱磁場の相から強磁性的に結合した2枚の Γ_8 層が Γ_7 層の中に10～11枚周期で存在することである。(Phase I～IIIの磁気構造の違いは Γ_7 層の状態にある。)プникトゲンのpと $4f\Gamma_8$ との混成が様々な異常磁性の原因となっているCeSb, CeBiではより複雑な磁気相図を示し、その磁気構造は、 $J=5/2$ のモーメント($2.14\mu_B$)に近い大きなモーメントをもつ層が(反)強磁性的に配列していると考えられている。一方、これらの物質と比較して常磁性相における結晶場分裂が大きいCePにおいて、 Γ_8 層がどのような状態であるか関心がもたれている。またCePの常磁性相においても、単純な半金属の場合とは異なる $\rho(T)$ の特徴的な振舞いや、結晶場モデルよりも特に70 K付近で大きい $\chi(T)$ の振舞いなどの異常が見られる。しかし、このような $\rho(T)$, $\chi(T)$ の異常は、(La Ce)P希釈不純物系では観測されず、Ce濃度が濃くなるとともに連続的に顕著になる。

本研究ではNMRという微視的な測定手段を用いて、以下の4つの観点からCePの研究を行った。

(1) Knight Shift (Transferred Hyperfine Interaction (THI) に関して)

CePの ^{31}P 核NMRの K - χ プロットは著しく非線形で、低温側の傾きから得られたTHI結合定数 $A_{\text{THI}}^{\text{LT}}$ は高温側の $A_{\text{THI}}^{\text{HT}}$ の1/10しかない。この原因を探るため(Ce La)Pの ^{31}P 核NMRにより以下の点を明らかにした。

① A_{THI} は Γ_8 の方が Γ_7 より大きい。そのため Γ_8 を含む $A_{\text{THI}}^{\text{HT}}$ が Γ_7 のみの $A_{\text{THI}}^{\text{LT}}$ より大きく、 K - χ プロットが非線形になる。②Ce濃度に依らず、 ^{31}P 核に対するTHIは、最隣接のCeからの寄与が支配的である。③しかし、 A_{THI} はCe濃度に大きく依存し、比 $A_{\text{THI}}^{\text{LT}}/A_{\text{THI}}^{\text{HT}}$ は希釈不純物系では1/2程度だが、Ce濃度とともに連続的に小さくなり、結局CePでは1/10にまでなる。すなわち、CePでは Γ_7 の A_{THI} が Γ_8 の約1/10しかなく、これほど A_{THI} が結晶場固有状態によって大きく異なるのは他に例がなく異常である。この様な A_{THI} の振舞いは $\rho(T)$ や $\chi(T)$ の異常がCe濃度とともに顕著になるCeP系の異常と定性的に対応している。

また、CePの A_{THI} が Γ_7 と Γ_8 とで大きく異なること及びTHIの短距離性の情報は、以下に述べる秩序相のNMRスペクトルの定量的解析や、常磁性相の縦緩和率 $1/T_1$ の定量的解析に非常に有効である。

(2) CePの秩序相

中性子回折が提唱する磁気構造(特に Γ_8 層の存在)を検証し、各層のモーメントの磁場、温度変化を調べるためPhase I～IIIにおいて ^{31}P 核NMRを行った。常磁性相での共鳴信号は一本であるが、これら秩序相では特異な磁気構造を反映して複数の共鳴信号が観測された。特に、Phase I～IIIに共通して他の共鳴信号と比べて $K=0$ に対応する磁場から大きくシフトした共鳴信号が存在する。この信号は、(1)より Γ_8 の A_{THI} が Γ_7 より大きいこと、及び、THIの短距離性を考慮すると、 Γ_8 層上にある ^{31}P 核の共鳴信号であると理解される。すなわち、Phase I～IIIにおいて Γ_8 層が存在することがNMRから確認できた。

より詳細に検討すると、少なくともPhase II, IIIでは、 Γ_7 層の状態も含めて中性子回折が提唱する磁気構造とNMRスペクトルが対応していることが確認できた。そこでこれらの相において、中性子の磁気構造を仮定し、共鳴磁場シフトを定量的に解析して Γ_8 層、 Γ_7 層のモーメントを求めた。得られた Γ_8 層のモーメントは、磁場・温度変化が弱く、 $J_7=5/2, -3/2$ の和で表せる Γ_8 のモーメント($1.57 \mu_B$)に近いことが明らかになった。

(3) CeP混合系の秩序相

(2)より Γ_8 層の存在を確認する上でNMRは有効な手段といえる。そこで Γ_8 層が存在する条件を明らかにするため、CePに僅かにLaあるいはYをドーピングし負あるいは正のケミカルプレッシャーを加えた試料($(\text{Ce}_{0.90}\text{La}_{0.10})\text{P}$ (La10%)、 $(\text{Ce}_{0.95}\text{Y}_{0.05})\text{P}$ (Y5%))の秩序相を調べた。(Y5%の格子定数はCePに約0.4 GPaの圧力を加えたときに等しい。)

Y5%とLa10%では、CePと同様の $\rho(T)$ 、 $\chi(T)$ の異常が共に観測され、常磁性相の物性に大きな違いは見られない。しかし、これらの秩序相は大きく異なる。磁化過程及び10 Tまでの磁場中比熱から磁気相図を決めたところ、La10%では1つ、Y5%では3つの秩序相が確認された。これら秩序相の磁気構造を調べるためNMRを行った。La10%の秩序相では Γ_8 層は存在しなかった。圧力(0.4 GPa)下のCePでは零磁場秩序相でも Γ_8 層が存在するのに対し、Y5%では低磁場秩序相($H \leq 5$ T)に Γ_8 層は存在しなかった。しかし、2つの高磁場秩序相($H \geq 5$ T)では Γ_8 層が存在することを確認した。このことは格子を乱した系でも磁場下で Γ_8 層が存在し得ることを意味している。

(4) 常磁性相の動的磁性

常磁性相の動的磁性を多角的に調べるためにCePの ^{31}P 核だけでなく、La10%の ^{31}P 核、 ^{139}La 核NMRの $1/T_1$ の温度変化を測定した。CePの $1/T_1$ は約100 K以上ではほぼ一定であり、その絶対値も Ce^{3+} 間の交換相互作用では説明できるオーダーである。この立場では、 $1/T_1$ の約100 Kから25 Kまでの減少は大きな A_{THI} をもつ Γ_8 の分布数が熱的に減少するためであると考えられる。しかしより詳細にみると、 $1/T_1$ の約100 K以下での減少は、結晶場から期待される $\exp(-\Delta/k_B T)$ ($\Delta=170$ K)よりは緩やかである。更に興味深いのはLa10%の ^{139}La 核の $1/T_1$ が約100 K以下で ^{31}P 核の $1/T_1$ の様には減少せず、逆に降温につれて増大することである。 ^{139}La 核、 ^{31}P 核の K - χ プロットは比 $A_{\text{THI}}^{\text{LT}}/A_{\text{THI}}^{\text{HT}}$ を含めて酷似しているので、 $1/T_1$ のこの対照的な振舞は、低温におけるスピン揺動の q -依存性の発達が可能な説明として否定されることから、極めて異常である。

本研究において以下の結論を得た。CePのPhase I～IIIにおいて Γ_8 層が存在することをNMRからも確認することができた。少なくともPhase II, IIIでは Γ_8 層のモーメントは、CeSb, CeBiの大きなモーメントをもつ層とは異なり、 Γ_8 のモーメント($1.57 \mu_B$)に近い。また Γ_8 層は、 $(\text{Ce}_{0.95}\text{Y}_{0.05})\text{P}$ の磁場下の秩序相でも存在し、格子を乱した系でも磁場下で存在し得ることを本研究で初めて明らかにした。

一方, CePの常磁性相では, $\rho(T)$, $\chi(T)$ の異常と関連があると考えられる①A_{THH}の Γ_7 と Γ_8 の著しい違い(著しく非線形な K - χ プロット), ② $1/T_1$ の低温での特異な振舞いという異常があることを明らかにした。

論文審査の結果の要旨

低キャリア密度系CeモノプニクタイトCeX(X=P, As, Sb, Bi)は、磁場、圧力下で特異な磁気構造、複雑な磁気相図を示すことから以前より盛んに研究されてきた物質系である。特に、本論文が対象とするCePは低温・磁場下でphase I～IIIの3つの特異な磁気秩序相をもち、これら3相では低磁場下の相から、強磁性的に結合した大きいモーメントの2枚のいわゆる Γ_8 のCe層が Γ_7 のCe層の中に10 - 11枚周期で存在すると考えられている。これは、 Ce^{3+} の4f状態 Γ_7 と Γ_8 との結晶場分裂が常磁性状態で170Kあることを考えると、非常に特異な状態の出現を示している。本論文は、このCePの異常な磁性をNMRにより微視的立場から解明することを目的としている。

本論文ではまず、 ^{31}P 核NMRのKnight Shiftが帯磁率に対し著しく非線形であることから ^{31}P 核のTransferred Hyperfine Interaction(THI)の結合定数 A_{THI} が Γ_7 と Γ_8 とで大きく異なることと、 $(\text{Ce}_x\text{La}_{1-x})\text{P}$ 系のNMRスペクトルの解析からTHIの短距離性とが示された。次にこれらをもとに、CePの秩序相のNMRスペクトルを定量的に解析し、大きいモーメントの層がphase I～IIIに共通して存在し、少なくともphase II, IIIではこれらの層の4f状態は $J_z=5/2$ ではなく大きいモーメントの Γ_8 状態であることが示された。次いで Γ_8 層の出現条件を解明するため、CeをLa, Yで置換し各々負、正の化学的圧力を加えた系の秩序相を調べ、 Γ_8 層の低磁場下からの出現は格子の大小と相関し、また周期性を乱した $(\text{Ce}_{0.95}\text{Y}_{0.05})\text{P}$ でも磁場下で Γ_8 層が存在することが明らかにされた。更に、CePの常磁性相においても約100K以下で動的磁性に顕著な異常があり、 $(\text{Ce}_x\text{La}_{1-x})\text{P}$ 系の系統的研究からTHIの短距離性にもかかわらず ^{31}P 核の A_{THI} の Γ_7 と Γ_8 との違いはCe濃度に大きく依存しており、これらの振舞は電気抵抗、帯磁率などの異常と関連することが示された。

以上のように本論文は多くの有用な新しい知見を含み、小林宏至が自立して研究活動を行ううえで必要な高度の研究能力と学識とを有することを示している。最終試験の結果も合格と認められる。従って小林宏至提出の論文は博士（理学）の学位論文として合格と判定する。